

AT-NO: JP403251487A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03251487 A  
TITLE: SHEET FOR INK JET RECORDING  
PUBN-DATE: November 8, 1991

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
UMEKI, SATOSHI  
YASUDA, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
OJI PAPER CO LTD N/A

APPL-NO: JP02047218  
APPL-DATE: March 1, 1990

INT-CL (IPC): B41M005/00  
US-CL-CURRENT: 428/90, 428/537.7

ABSTRACT:

PURPOSE: To print a sharp image having high ink absorbing speed and large absorbing capacity and excellent in preservability, in an aqueous ink jet type printer, by using special precipitated calcium carbonate.

CONSTITUTION: An ink receiving coating layer based on precipitated calcium carbonate wherein oil absorbency is 30 - 60 ml/100g, a specific surface area is 5 - 15 m<sup>2</sup>/g and primary needle particles having a length of 0.2 - 2  $\mu$ m form secondary bur-like flocs having a particle size of 1 - 5  $\mu$ m and a water-soluble polymer adhesive is provided to the single surface of a base material in an amount of 2 - 30 g/m<sup>2</sup>.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑪ 特許出願公開

平3-251487

④公開 平成3年(1991)11月8日

8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称      インクジェット記録用シート

②特 願 平2-47218

②出 願 平 2(1990)3月1日

②発 明 者 梅 基 聡 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内

②発 明 者 保 田 憲 治 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内

⑦出 願 人 王子製紙株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 細 冊

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

インクジェット記録用シート

## 2. 特許請求の範囲

1. 基材の片面に吸油量が  $30 \text{ mg} / 100 \text{ g} \sim 60 \text{ mg} / 100 \text{ g}$ 、比表面積が  $5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$  及び長さが  $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$  の針状の1次粒子が  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  のイガ状の2次集合体を形成している沈降性炭酸カルシウムと水溶性高分子接着剤とを主成分としたインク受容性被覆層を  $2 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 30 \text{ g} / \text{m}^2$  設けたことを特徴とする水性インクジェット記録用シート。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業状の利用分野〕

本発明は水性インク被記録材に関し、詳しくは優れた色彩の発色、画像保存性、ドット形状等の特性を持つ改良されたカラーインクジェットプリンター用被記録シートに関する。

水性インクを用いるインクジェット方式のプリンターはその性能、特にプリント速度、解像度、諧調性等の向上によって被記録材に対してもインクの高速吸収性、高吸収容量、規則的なインクドットにじみ等についてより高度な特性が要求されている。例えば、特公昭62-158084号公報には合成微粒シリカを用い光沢感と高いインク吸収性を有する水性インクによる印字において高い色再現性と色濃度を有するインクジェット記録媒体の製造法が開示されている。このように合成微粒子珪酸、すなわち無定形の合成シリカはインク吸収速度が速く、インク吸収容量が大きく、インクの広がり小さく、ドット形状が円に近く、さらに染料の発色を損なわないことでもっとも優れた物質であると考えられている。

しかしながら、被記録シートの微粒シリカを主成分とする受容性被覆層は単にインクを吸収するばかりでなく、インク中の水等の溶媒を層全体で素早く吸収しながら染料を受容層のシリカに吸着



することで発色を鮮やかにするので、染料の安定性を損なうという重大な欠点がある。

また、沈降性炭酸カルシウムも被記録シートの受容層の主成分として一般に用いられている。沈降性炭酸カルシウムは一般に沈降法で製造され、1次粒子の状態で用いられることもあるが、通常強固にまたは軽度凝集した2次粒子となるため、粒子間に様々な種類の空孔ができ、インクジェット用被記録材としてのインクの吸収性や発色鮮明度が左右される。すなわち、沈降性炭酸カルシウムの1次粒子の形状、2次凝集の形状及び緻密度等によって液体の吸収性、染料の発色性、隠蔽性、吸着性等が決まると推察される。

一般に印刷用塗工紙に用いられているカルサイト質の炭酸カルシウムは1次粒子の形状は立方形をなしているものが多く、そのような炭酸カルシウム粒子の2次凝集粒子では粒子間が緻密になり、インクの吸収が余り良くない傾向にある。

一般にインクジェット用紙に用いられている微粒シリカの吸油量は $100\text{ mℓ}/100\text{ g}\sim 350$

$\text{mℓ}/100\text{ g}$ 、比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であるが、これらは親油性の指標としてではなく水性インクの吸収及び保持容量の指標とみなされ、沈降性炭酸カルシウムにも適用できる。吸油量は大きい方が液体としてインクを吸収する容量が大きくなるので好ましいが、インクの吸収性が必要以上に大きいと、印字されるドット形が小さくなりすぎて発色濃度が落ちてしまうという欠点がある。

又、アラゴナイト質の長い柱状炭酸カルシウムをインクジェット被記録シートの受容層として使用するとドット径が小さくなり過ぎるという欠点がある。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

かかる現状に鑑み、本発明者は水性インクジェット方式プリンターにおいて、より高度な特性を有する被記録材に適する物質を探究した結果、合成シリカ及び立方形炭酸カルシウムの代わりに特殊な沈降性炭酸カルシウムを用いれば良いことを見だし本発明を完成した。

3

従って、本発明の目的は水性インクを用いるインクジェット方式のプリンターにおいて、インクの吸収速度が速く、吸収容量が大きく、シャープな高解像度の画像を高速でプリントでき、しかも画像の保存性に優れたインクジェット被記録材を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は基材の片面に吸油量が $30\text{ mℓ}/100\text{ g}\sim 60\text{ mℓ}/100\text{ g}$ 、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ 及び長さが $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の針状の1次粒子が $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のイガ状の2次凝集体を形成している沈降性炭酸カルシウムと水溶性高分子接着剤とを主成分としたインク受容性被覆層を $2\text{ g}/\text{m}^2\sim 30\text{ g}/\text{m}^2$ 設けたことを特徴とする記録用シートである。

本発明に用いる沈降性炭酸カルシウムは結晶分類においてカルサイト質に属し、長さについては1次粒子のものが $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下では2次集合体の粒子にできる細孔が無くなるので、インクの吸収が悪くなり、逆に1次粒子の長さが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上

4

では2次集合体の粒子径が大きくなりすぎて塗工面が荒れてくるので、長さは $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の針状の1次粒子が $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のイガ状の2次集合体を形成しているものが好ましく、とりわけ、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の針状の1次粒子が $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の2次集合体を形成しているものが最も好ましい。そして1次粒子の粒子径分布は狭い方が画像の鮮明度を要現するためにも好ましい。

また、本発明に用いる沈降性炭酸カルシウムの吸油量は $30\text{ mℓ}/100\text{ g}$ 以下であると、インクを吸収する容量が不足してインクが受容面において広がってしまうので好ましくなく、逆に吸油量が大きいとインクの吸収が必要以上に大きくなり、印字されるドット径が小さくなりすぎて発色濃度が落ちてしまうので、沈降性炭酸カルシウムの給油量は $60\text{ mℓ}/100\text{ g}$ 以下が好ましい。この範囲の吸油量を有する沈降性炭酸カルシウムは比表面積で $5\text{ m}^2/\text{g}\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内のものが適している。

本発明に用いられる接着剤としてはポリビニル

5

6

アルコール、カゼイン等の蛋白質、澱粉、澱粉誘導体等の天然もしくは合成の水溶性高分子が沈降性炭酸カルシウムと接着性が良く、かつ水性インクとの親和性が良いため好ましいが、ポリ酢酸ビニル系、スチレン-ブタジエン系等の高分子ラテックスも併用できる。

本発明のための受容層を構成する吸収性顔料である沈降性炭酸カルシウム及び接着剤等の配合は水性インク受容層の吸収挙動及び被覆層の強度の要求から決められる。また、この配合は粘度、流動性、塗膜の乾燥性等の水性塗工液の操作特性の要求によっても制約が加えられる。インク受容性被覆層は2~30 g/m<sup>2</sup>であるが、被覆層が少ないとインクの吸収が不十分となり、多いと不経済である。塗工はバー、ブレード、ロールコーター等従来公知のもので塗工液濃度、粘性によって適宜選択して実施される。

本発明のためには水性高分子接着剤は被覆層固形分の20~50重量%、好ましくは25~35重量%であり、カチオン性酢酸ビニル共重合体（

エマルジョン重合体）は被覆層固形分の2~25重量%、好ましくは5~15重量%用いられる。

本発明で用いられるシート状支持体は通常の木材パルプを主原料とする紙であることが好ましいが、合成繊維、合成パルプを混抄しても良い。支持体の厚さはプリントの最終用途によって決定されるが、10~200 μm、坪量は20~200 g/m<sup>2</sup>が好ましく用いられる。シート状支持体のpHは4~8の範囲が好ましく、pHが低いと長期間の保存の間に変色の恐れがあり、pHが高いと画像の染料の耐水性や保存性が悪くなる。シート状支持体のステキヒトサイズ度は2~10秒が好ましく、サイズ度が低いとプリント画像の掻抜け、インクの不規則な広がり、染料の耐水性低下等の心配があり、サイズ度が高いとインク吸収性が悪くなるので、吸収性を維持するため該支持体の表面のインク受容層を10 g/m<sup>2</sup>より大幅に多くすることが必要になる。

本発明では軽質炭酸カルシウムが30重量%以下内添されpHが6~8で抄造された中性紙を用

7

いることによってインクの吸収性が優れる等の受容層の効果が改善される。

#### 〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 実施例 1

カルサイト系軽質炭酸カルシウム（PC：白石工業社製）20重量部を白色度91%の晒広葉樹クラフトパルプ100重量部の水中懸濁液に添加し、さらにカチオンデンプン（ケイトF：王子ナショナル社製）1重量部、中性サイズ剤（ファイブラン81：王子ナショナル社製）0.05重量部及び硫酸バンド1.5重量部を添加してなる抄紙原料を得た。

この原料を用いて通常の長網多間式抄紙機でシート状支持体として上質紙（基紙という）を製造した。基紙の白色度は92%、灰分（炭酸カルシウムとして）は15.0%、ステキヒトサイズ度は5秒、pHは6.5であった。基紙の片面上に

8

次に示す組成からなる塗料-1を5 g/m<sup>2</sup>バー塗工して乾燥し受容層を設けたインクジェット記録用シートを作成した。

#### 塗料-1の組成

1次粒子は針状、2次粒子はイガ状の形状を有するカルサイト質の沈降性炭酸カルシウム（注1）  
（ユニバー70：白石工業社製）

（注1）吸油量は55.0 ml/100 g、平均粒子径は2.5 μm、比表面積は13.0 m<sup>2</sup>/gである。

ポリビニルアルコール 20重量部  
（PVA117：クラレ社製）

ポリエチレンイミン  
第4級アンモニウム塩 10重量部  
（日本触媒化学社製）

塗工液の濃度 15重量%

## 実施例 2

基紙の片面上に次に示す組成の塗料-2を5 g / m<sup>2</sup> の割合でバー塗工して乾燥し受容層を設けたインクジェット記録用シートを作成した。

## 塗料-2の組成

1次粒子は針状、2次粒子は  
イガ上の形状を有するカル 100重量部  
サイト質の沈降性炭酸カル  
シウム (注1)  
(ユニバー70:白石工業社製)

ポリビニルアルコール系共重合体 30重量部  
(R-1130:クラレ社製)

## カチオン性酢酸ビニル系

共重合体エマルジョン 20重量部  
(ヨドゾール1E508:カネ  
ボウ・エヌ・エス・シー社製)  
塗工液の濃度 15重量%

11

(日本触媒化学社製)

塗工液濃度 15重量%

## 比較例 2

基紙の片面上に次に示す組成の塗料-4を5 g / m<sup>2</sup> の割合でバー塗工して乾燥し受容層を設けたインクジェット記録用シートを作成した。

## 塗料-4の組成

1次粒子の形状が立方型  
であるカルサイト質の 100重量部  
沈降性炭酸カルシウム  
(注3)  
(PZ:白石工業社製)

(注3) 吸油量は47.0 ml / 100 g, 平均  
粒子径は3.0 μm, 比表面積は  
15.5 m<sup>2</sup> / gである。

ポリビニルアルコール 20重量部  
(PVA117:クラレ社製)

13

## 比較例 1

基紙の片面上に次に示す組成の塗料-3をバー塗工して乾燥し受容層を設けたインクジェット記録用シートを作成した。

## 塗料-3の組成

1次粒子の形状が紡錘型  
であるカルサイト質の 100重量部  
沈降性炭酸カルシウム  
(注2)  
(PC:白石工業社製)

(注2) 吸油量は40.0 ml / 100 g, 平均  
粒子径は3.0 μm, 比表面積は  
5.0 m<sup>2</sup> / gである。

ポリビニルアルコール 20重量部  
(PVA117:クラレ社製)

ポリエチレンイミン第4級  
アンモニウム塩 10重量部

12

ポリエチレンイミン第4級

アンモニウム塩 10重量部  
(日本触媒化学社製)

塗工液濃度 15重量%

## 比較例 3

基紙の片面上に次に示す組成の塗料-5を5 g / m<sup>2</sup> の割合でバー塗工して乾燥し受容層を設けたインクジェット記録用シートを作成した。

## 塗料-5

1次粒子は針状で2次粒子は  
うに状の形状を有するアラ 100重量部  
ゴナイト質の沈降性炭酸  
カルシウム (注4)  
(カルライトSA:白石工業社製)

(注4) 吸油量は60.0 ml / 100 g, 平均  
粒子径は3.3 μm, 比表面積は  
10.5 m<sup>2</sup> / gである。

14

ポリビニルアルコール 20重量部  
(PVA117:クラレ社製)

ポリエチレンイミン第4級 10重量部  
アンモニウム塩

塗工液濃度 15重量%

インクジェット被記録特性はインクジェットプリンター(PJ300S キヤノン社製)を用いてインク吸収性、発色濃度、ドット形状及び保存性について評価を行った。

実施例1～2及び比較例1～3で作成したインクジェット記録用シートの品質評価の結果を第1表に示す。

インクの吸収性・・・プリントしたインクが乾燥するまでの時間(秒)を測定し、インク吸収性の良いものから優、良、可、やや難で示した。

発色濃度・・・イエロー、マゼンタ、シアン

のカラーインクの発色性を目視により評価し、優、良、可、やや難で示した。

ドット形状・・・ドットが真円に近いものから優、良、可、やや難で示した。

保存性・・・アトラスフェードメーター(東洋精機社製)により24時間日光後の濃度を評価し、優、良、可、やや難で示した。

#### [発明の効果]

本発明のインクジェットプリンター用被記録シートはインクの吸収速度と吸収量が大きく、画像が鮮明でドットのにじみが小さく、保存性に優れており、高解像度で発色に優れ高速でのインクジェット・フルカラー・プリントを可能ならしめるものであり、産業界に寄与するところが大きい。

特許出願人 王子製紙株式会社

15

16

第1表

	発色濃度	インク吸収性	ドット形状	保存性
実施例1	良	優	良	優
実施例2	優	優	優	優
比較例1	可	優	良	良
比較例2	優	良	やや難	優
比較例3	可	優	良	良

17